

506, 994

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

10/506994

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. September 2003 (18.09.2003)

PCT

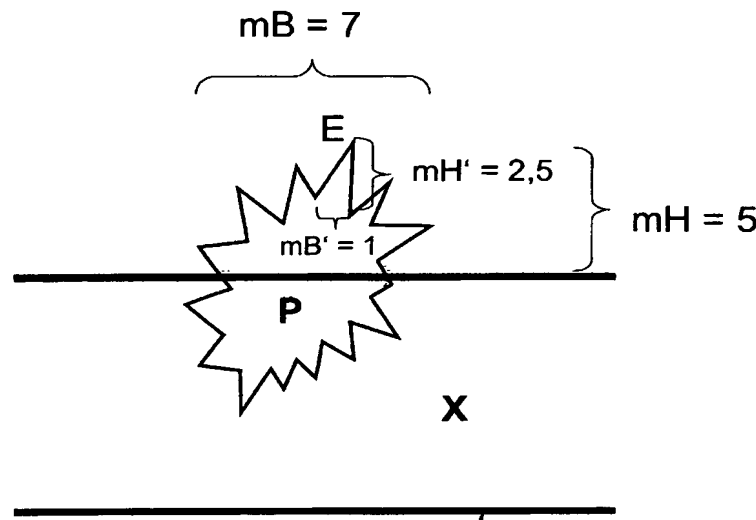
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/076091 A1

- | | |
|--|---|
| <p>(51) Internationale Patentklassifikation⁷: B08B 17/06, B29C 70/64</p> <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/01113</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 5. Februar 2003 (05.02.2003)</p> <p>(25) Einreichungssprache: Deutsch</p> <p>(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch</p> <p>(30) Angaben zur Priorität: 102 10 674.6 12. März 2002 (12.03.2002) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH [DE/DE]; Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl (DE).</p> | <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): NUN, Edwin [DE/DE]; Hahnenkamp 1, 48727 Billerbeck (DE). OLES, Markus [DE/DE]; Im Mühlenwinkel 2, 45525 Hattingen (DE). SCHLEICH, Bernhard [AT/DE]; Hindemithweg 2, 45657 Recklinghausen (DE). DAMBACHER, Gernot [DE/DE]; Grosse Geldstrasse 8, 45657 Recklinghausen (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH; Intellectual Property Management, Patente u. Marken, Bau 1042/PB 15, Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl (DE).</p> <p>(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,</p> |
|--|---|

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: FLAT EXTRUDATES HAVING SELF-CLEANING PROPERTIES, AND METHOD FOR PRODUCING EXTRUDATES OF THIS TYPE

(54) Bezeichnung: FLÄCHENEXTRUDATE MIT SELBSTREINIGENDEN EIGENSCHAFTEN UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG SOLCHER EXTRUDATE



(57) Abstract: The invention relates to flat extrudates (X) having surfaces that have self-cleaning properties, and to a simple method for producing self-cleaning surfaces of this type. The inventive method is very simple by virtue of the fact that it can involve the use of existing tools. Flat extrudates are generally flattened by using rollers. The inventive method uses these rollers by applying microparticles (P) thereto. As the extrudates are flattened, these microparticles are transferred to the extrudates while being pressed into the surface thereof. The inventive method makes it possible to obtain self-cleaning surfaces comprising particles with a fissured structure without having to apply an additional embossed layer or foreign material supporting layer to the shaped bodies. Inventive extrudates can be provided, for example, in the shape of films or panels.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

BEST AVAILABLE COPY

WO 03/076091 A1



KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Flächenextrudate (X) mit Oberflächen, die selbstreinigende Eigenschaften aufweisen sowie ein einfaches Verfahren zur Herstellung solcher selbstreinigenden Oberflächen. Das erfindungsgemäße Verfahren ist sehr einfach, da es sich bereits vorhandener Gerätschaften bedienen kann. Üblicherweise werden Flächenextrudate mittels Walzen geglättet. Das erfindungsgemäße Verfahren bedient sich dieser Walzen, in dem auf diese Walzen Mikropartikel (P) aufgetragen werden, die beim Glätten der Extrudate auf diese übertragen werden, in dem die Partikel in die Oberfläche des Extrudates eingedrückt wird. Durch das erfindungsgemäße Verfahren sind selbstreinigende Oberflächen zugänglich, die Partikel mit einer zerklüfteten Struktur aufweisen, ohne dass eine zusätzliche Prägeschicht oder Fremdmaterialträgerschicht auf die Formkörper aufgebracht werden muss. Erfindungsgemäße Extrudate können z. B. folienförmig oder plattenförmig sein.

FLACHENEXTRUDATE MIT SELBSTREINIGENDEN EIGENSCHAFTEN UND VERFAHREN ZUR
HERSTELLUNG SOLCHER EXTRUDATE

Die Erfindung betrifft Flächenextrudate mit selbstreinigenden Oberflächen und Verfahren zu
5 deren Herstellung.

Aus der Oberflächentechnik sind verschiedene Verfahren zur Behandlung von Oberflächen
bekannt, die diese Oberflächen schmutz- und wasserabweisend ausrüsten. So ist z. B. bekannt,
dass zum Erzielen einer guten Selbstreinigung einer Oberfläche die Oberfläche neben einer
10 hydrophoben Oberfläche auch eine gewisse Rauigkeit aufweisen muss. Eine geeignete
Kombination aus Struktur und Hydrophobie macht es möglich, dass schon geringe Mengen
bewegten Wassers auf der Oberfläche haftende Schmutzpartikel mitnehmen und die
Oberfläche reinigen (WO 96/04123; US 3 354 022, C. Neinhuis, W. Barthlott, Annals of
Botany 79, (1997), 667).

15 Das Wassertropfen auf hydrophoben Oberflächen besonders dann, wenn diese strukturiert
sind, abrollen, allerdings ohne Selbstreinigung zu erkennen, wurde bereits 1982 von
A. A. Abramson in Chimia i Shisn russ.11, 38, beschrieben.

20 Stand der Technik bezüglich selbstreinigender Oberflächen ist, gemäß EP 0 933 388, dass für
solche selbstreinigenden Oberflächen ein Aspektverhältnis von > 1 und eine Oberflächen-
energie von kleiner 20 mN/m erforderlich ist. Das Aspektverhältnis ist hierbei definiert als der
Quotient von mittlerer Höhe zur mittleren Breite der Struktur. Vorgenannte Kriterien sind in
der Natur, beispielsweise im Lotusblatt, realisiert. Die aus einem hydrophoben, wachsartigen
25 Material gebildete Oberfläche einer Pflanze weist Erhebungen auf, die bis zu einigen μm
voneinander entfernt sind. Wassertropfen kommen im Wesentlichen nur mit den Spitzen der
Erhebungen in Berührung. Solche wasserabstoßenden Oberflächen werden in der Literatur
vielfach beschrieben. Ein Beispiel dafür ist ein Artikel in Langmuir 2000, 16, 5754, von
Masashi Miwa et al, der beschreibt, dass Kontaktwinkel und Abrollwinkel mit zunehmender
30 Strukturierung künstlicher Oberflächen, gebildet aus Böhmit, aufgetragen auf eine
spingecoatete Lackschicht und anschließend kalziniert, zunehmen.

Die Schweizer Patentschrift CH-PS 268 258 beschreibt ein Verfahren, bei dem durch Aufbringen von Pulvern, wie Kaolin, Talkum, Ton oder Silicagel, strukturierte Oberflächen erzeugt werden. Die Pulver werden durch Öle und Harze auf Basis von Organosilizium-Verbindungen auf der Oberfläche fixiert.

5

Der Einsatz von hydrophoben Materialien, wie perfluorierten Polymeren, zur Herstellung von hydrophoben Oberflächen ist bekannt. DE 197 15 906 A1 beschreibt, dass perfluorierte Polymere, wie Polytetrafluorethylen, oder Copolymere aus Polytetrafluorethylen mit Perfluoroalkylvinylethern, hydrophobe Oberflächen erzeugen, die strukturiert sind und ein
10 geringes Anhaftvermögen gegenüber Schnee und Eis aufweisen. In JP 11171592 wird ein wasserabweisendes Produkt und dessen Herstellung beschrieben, wobei die schmutzabweisende Oberfläche dadurch hergestellt wird, dass ein Film auf die zu behandelnde Oberfläche aufgetragen wird, der feine Partikel aus Metalloxid und das Hydrolysat eines Metallalkoxids bzw. eines Metallchelates aufweist. Zur Verfestigung dieses
15 Films muss das Substrat, auf welches der Film aufgebracht wurde, bei Temperaturen von oberhalb 400 °C gesintert werden. Dieses Verfahren ist deshalb nur für Substrate einsetzbar, welche auf Temperaturen von oberhalb 400 °C aufgeheizt werden können.

Die bisher üblichen Verfahren zur Herstellung von selbstreinigenden Oberflächen sind
20 aufwendig und vielfach nur begrenzt einsetzbar. So sind Prägetechniken unflexibel, was das Aufbringen von Strukturen auf verschieden geformte, dreidimensionale Körper betrifft. Zur Erzeugung planer, großflächiger Beschichtungsfolien fehlt heute noch eine geeignete Technologie. Verfahren, bei denen strukturbildende Partikel mittels eines Trägers - wie beispielsweise eines Klebers - auf Oberflächen aufgebracht werden, haben den Nachteil, dass
25 Oberflächen aus den verschiedensten Materialkombinationen erhalten werden, die z. B. bei Wärmebelastung unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten aufweisen, was zu einer Beschädigung der Oberfläche führen kann.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb, ein Verfahren zur Herstellung von
30 selbstreinigenden Oberflächen auf planen, großflächigen Formkörpern bereitzustellen. Dabei sollte eine möglichst einfache Technik angewandt und eine Dauerhaftigkeit der selbstreinigenden Oberflächen erzielt werden.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass durch Aufbringen von hydrophoben, nanostrukturierten Partikeln auf eine Walze, die zur Glättung von Flächenextrudaten dient, die Partikel fest auf der Oberfläche des Flächenextrudates eingebunden werden können. Gleichzeitig können, bei einer Hydrophobie der eingesetzten Partikel, diese als Antihafmittel wirken. Zum Auftragen der Partikel wird bevorzugt eine oder beide der Walzen, die sich in unmittelbarer Nachbarschaft zur Düse befinden, verwandt. An dieser Position ist die aus der Düse austretende Polymerschmelze noch nicht soweit erstarrt, dass ein Eindringen der strukturierten Partikel und ein Anbinden an die Polymermatrix verhindert wird.

10 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Flächenextrudate mit zumindest einer Oberfläche die selbstreinigende Eigenschaften aufweist, welche dadurch gekennzeichnet sind, dass die Oberfläche eine fest verankerte Lage von Mikropartikeln aufweist, welche Erhebungen bilden.

15 Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von erfindungsgemäßen Flächenextrudaten mit zumindest einer Oberfläche die selbstreinigende Eigenschaften und durch Mikropartikel gebildete Erhebungen aufweist, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass Mikropartikel mittels einer Walze in die Oberfläche eines Flächenextrudats eingedrückt werden.

20

Außerdem sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung Folien oder Platten mit einer Oberfläche, die selbstreinigende Eigenschaften und Oberflächenstrukturen mit Erhebungen aufweist, hergestellt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren.

25 Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, dass es sich weitestgehend bereits vorhandener Gerätschaften für die Herstellung von Flächenextrudaten bedienen kann. Üblicherweise werden Flächenextrudate mittels Walzen geglättet. Das erfindungsgemäße Verfahren bedient sich dieser Walzen, in dem auf diese Walzen Mikropartikel aufgetragen werden, die beim Glätten der Extrudate auf diese übertragen werden, in dem die Partikel in
30 die noch nicht erstarrte Schmelze des Extrudates eingedrückt werden. Aus diese einfache Weise sind Flächenextrudate mit selbstreinigenden Oberflächen zugänglich, die Partikel mit einer zerklüfteten Struktur aufweisen, ohne dass eine zusätzliche Prägeschicht oder

Fremdmaterialträgerschicht auf das Extrudat aufgebracht werden muss.

Handelt es sich bei den Partikeln um hydrophobe Partikel, so erfüllen diese gleichzeitig die Aufgabe eines Antihafmittels, da das auf die Walze aufgebrachte Pulver verhindert, dass das Material des Flächenextrudates an der zum Glätten eingesetzten Walze anhaftet.

Die erfindungsgemäßen Flächenextrudate haben den Vorteil, dass strukturbildende Partikel nicht von einem Trägermaterial fixiert werden und damit eine unnötig hohe Zahl der Materialkombinationen und damit verbundenen negativen Eigenschaften vermieden wird.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren sind selbstreinigende Flächenextrudate zugänglich, bei denen die Selbstreinigung, bis auf den Auftrag von Partikeln, weder durch einen zusätzlichen Materialauftrag noch durch einen zusätzlichen chemischen Prozess bedingt wird.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt darin, dass kratzempfindliche Oberflächen nicht durch nachträgliches mechanisches Aufbringen einer Trägerschicht und/oder von Partikeln geschädigt werden.

Ganz besonders vorteilhaft erweist sich der Umstand, dass beliebige Flächengrößen einseitig oder beidseitig selbstreinigend ausgerüstet werden können.

Außerdem wird die Flexibilität von Folien weniger stark beeinträchtigt als bei dem Aufbringen einer Trägerschicht und damit ist auch kein wesentlicher Verlust von nachgeschalteten Produkteigenschaften erkennbar.

Die Erfindung wird nachfolgend beispielhaft beschrieben, ohne auf diese Ausführungsformen beschränkt zu sein.

Die erfindungsgemäßen Flächenextrudate mit zumindest einer Oberfläche, die Erhebungen und selbstreinigende Eigenschaften aufweist, zeichnen sich dadurch aus, dass die Oberfläche zumindest eine fest verankerte Lage von Mikropartikeln aufweist, welche die Erhebungen bilden. Durch die zumindest teilweise vorhandenen Erhebungen auf der Oberfläche der

- Formkörper und eine Hydrophobie der Oberflächen wird sichergestellt, dass diese Oberflächenbereiche nur schwer benetzbar sind und somit selbstreinigende Eigenschaften aufweisen. Die fest verankerte Lage von Mikropartikeln wird dadurch erhalten, dass auf eine Walze Mikropartikel als Schicht aufgebracht werden und anschließend mit dieser Walze die Mikropartikel in das Flächenextrudat eingedrückt und verankert werden. Eine besonders stabile Verankerung wird erhalten, wenn Mikropartikel, die eine Feinstruktur auf der Oberfläche aufweisen, eingesetzt werden, da die Feinstruktur von der Extrudatmasse teilweise ausgefüllt wird und nach dem Erstarren/Aushärten der Extrudatmasse viele Verankerungspunkte vorhanden sind. Unter einer Lage von Mikropartikeln wird im Sinne der vorliegenden Erfindung eine Ansammlung von Mikropartikeln an der Oberfläche verstanden, die Erhebungen bilden. Die Lage kann so ausgebildet sein, dass die Oberfläche ausschließlich Mikropartikel, fast ausschließlich Mikropartikel oder aber auch Mikropartikel in einem Abstand von 0 bis 10, insbesondere 0 bis 3 Partikeldurchmessern zueinander aufweist.
- Die Oberflächen von Flächenextrudaten mit selbstreinigenden Eigenschaften weisen vorzugsweise Erhebungen mit einer mittleren Höhe von 20 nm bis 25 μm und einem mittleren Abstand von 20 nm bis 25 μm , vorzugsweise mit einer mittleren Höhe von 50 nm bis 10 μm und/oder einem mittleren Abstand von 50 nm bis 10 μm und ganz besonders bevorzugt mit einer mittleren Höhe von 50 nm bis 4 μm und/oder einen mittleren Abstand von 50 nm bis 4 μm auf. Ganz besonders bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen Flächenextrudate Oberflächen mit Erhebungen mit einer mittleren Höhe von 0,25 bis 1 μm und einem mittleren Abstand von 0,25 bis 1 μm auf. Unter dem mittleren Abstand der Erhebungen wird im Sinne der vorliegenden Erfindung der Abstand der höchsten Erhebung einer Erhebung zur nächsten höchsten Erhebung verstanden. Hat eine Erhebung die Form eines Kegels so stellt die Spitze des Kegels die höchste Erhebung der Erhebung dar. Handelt es sich bei der Erhebung um einen Quader, so stellt die oberste Fläche des Quaders die höchste Erhebung der Erhebung dar.

- Die Benetzung von Körpern lässt sich durch den Randwinkel, den ein Wassertropfen mit der Oberfläche bildet, beschreiben. Ein Randwinkel von 0 Grad bedeutet dabei eine vollständige Benetzung der Oberfläche. Die Messung des statischen Randwinkels erfolgt in der Regel

mittels Geräten, bei denen der Randwinkel optisch bestimmt wird. Auf glatten hydrophoben Oberflächen werden üblicherweise statische Randwinkel von kleiner 125 ° gemessen. Die vorliegenden Flächenextrudate mit selbstreinigenden Oberflächen weisen statische Randwinkel von vorzugsweise größer 130 ° auf, bevorzugt größer 140 ° und ganz besonders bevorzugt größer 145 ° auf. Es wurde außerdem gefunden, dass eine Oberfläche nur dann gute selbstreinigende Eigenschaften aufweist, wenn diese eine Differenz zwischen Fortschritt- und Rückzugswinkel von maximal 10 ° aufweist, weshalb erfindungsgemäße Oberflächen vorzugsweise eine Differenz zwischen Fortschritt- und Rückzugswinkel von kleiner 10 °, vorzugsweise kleiner 5 ° und ganz besonders bevorzugt kleiner 4 ° aufweisen. Für die Bestimmung des Fortschrittswinkels wird ein Wassertropfen mittels einer Kanüle auf die Oberfläche gesetzt und durch Zugabe von Wasser durch die Kanüle der Tropfen auf der Oberfläche vergrößert. Während der Vergrößerung gleitet der Rand des Tropfens über die Oberfläche und der Kontaktwinkel wird als Fortschrittswinkel bestimmt. Der Rückzugswinkel wird an dem selben Tropfen gemessen, nur wird durch die Kanüle dem Tropfen Wasser entzogen und während des Verkleinerns des Tropfens der Kontaktwinkel gemessen. Der Unterschied zwischen beiden Winkeln wird als Hysterese bezeichnet. Je kleiner der Unterschied ist, desto geringer ist die Wechselwirkung des Wassertropfens mit der Oberfläche der Unterlage und desto besser ist der Lotuseffekt (die selbstreinigende Eigenschaft).

Die erfindungsgemäßen Oberflächen mit selbstreinigenden Eigenschaften weisen bevorzugt ein Aspektverhältnis der Erhebungen von größer 0,15 auf. Vorzugsweise weisen die Erhebungen, die durch die Partikel selbst gebildet werden, ein Aspektverhältnis von 0,3 bis 0,9 auf, besonders bevorzugt von 0,5 bis 0,8 auf. Das Aspektverhältnis ist dabei definiert als der Quotient von maximaler Höhe zur maximalen Breite der Struktur der Erhebungen.

Die erfindungsgemäßen Flächenextrudate mit Oberflächen, die selbstreinigende Eigenschaften und Oberflächenstrukturen mit Erhebungen aufweisen, zeichnen sich dadurch aus, dass die Oberflächen Kunststoffoberflächen sind, in die Partikel direkt verankert und nicht über Trägersysteme oder ähnliches angebunden sind.

Die Partikel werden an die Oberfläche angebunden bzw. in diese verankert in dem die Partikel durch Walzen in das Flächenextrudat eingedrückt werden. Um die genannten Aspekt-

verhältnisse zu erzielen ist es vorteilhaft, wenn zumindest ein Teil der Partikel, vorzugsweise mehr als 50 % der Partikel nur bis zu 90 % ihres Durchmessers in die Oberfläche des Flächenextrudates eingedrückt werden. Die Oberfläche weist deshalb bevorzugt Partikel auf, die mit 10 bis 90 %, bevorzugt 20 bis 50 % und ganz besonders bevorzugt von 30 bis 40 % ihres mittleren Partikeldurchmessers in der Oberfläche verankert sind und damit mit Teilen ihrer inhärent zerklüfteten Oberfläche noch aus dem Extrudat herausragen. Auf diese Weise ist gewährleistet, dass die Erhebungen, die durch die Partikel selbst gebildet werden, ein genügend großes Aspektverhältnis von vorzugsweise zumindest 0,15 aufweisen. Auf diese Weise wird außerdem erreicht, dass die fest verbundenen Partikel sehr haltbar mit der Oberfläche des Formkörpers verbunden sind. Das Aspekt-Verhältnis ist hierbei definiert als das Verhältnis von maximaler Höhe zu maximaler Breite der Erhebungen. Ein als ideal kugelförmiger angenommener Partikel, der zu 70 % aus der Oberfläche des Flächenextrudates herausragt weist gemäß dieser Definition ein Aspektverhältnis von 0,7 auf.

Die mit der Oberfläche fest verbundenen Mikropartikel, die die Erhebungen auf der Oberfläche der Flächenextrudate bilden, sind vorzugsweise ausgewählt aus Silikaten, Mineralien, Metalloxiden, Metallpulvern, Kieselsäuren, Pigmenten oder Polymeren, ganz besonders bevorzugt aus pyrogenen Kieselsäuren, Fällungskieselsäuren, Aluminiumoxid, Mischoxiden, dotierten Silikaten, Titandioxiden oder pulverförmige Polymeren.

20

Bevorzugte Mikropartikel weisen einen Partikeldurchmesser von 0,02 bis 100 μm , besonders bevorzugt von 0,1 bis 50 μm und ganz besonders bevorzugt von 0,1 bis 30 μm auf. Geeignete Mikropartikel können aber auch einen Durchmesser von kleiner als 500 nm aufweisen oder sich aus Primärteilchen zu Agglomeraten oder Aggregaten mit einer Größe von 0,2 bis 100 μm zusammenlagern.

25

Besonders bevorzugte Mikropartikel, welche die Erhebungen der strukturierten Oberfläche bilden, sind solche, die eine unregelmäßige Feinstruktur im Nanometerbereich auf der Oberfläche aufweisen. Dabei weisen die Mikropartikel mit der unregelmäßigen Feinstruktur vorzugsweise Erhebungen bzw. Feinstrukturen mit einem Aspektverhältnis von größer 1, besonders bevorzugt größer 1,5 auf. Das Aspektverhältnis ist wiederum definiert als Quotient aus maximaler Höhe zu maximaler Breite der Erhebung. In Fig. 1 wird der Unterschied der

30

Erhebungen, die durch die Partikel gebildet werden und die Erhebungen, die durch die Feinstruktur gebildet werden, schematisch verdeutlicht. Die Figur Fig. 1 zeigt die Oberfläche eines Flächenextrudates **X**, die Partikel **P** aufweist (Zur Vereinfachung der Darstellung ist nur ein Partikel abgebildet.). Die Erhebung, die durch den Partikel selbst gebildet wird, weist ein
5 Aspektverhältnis von ca. 0,71 auf, berechnet als Quotient aus der maximalen Höhe des Partikels **mH**, die 5 beträgt, da nur der Teil des Partikels einen Beitrag zur Erhebung leistet, der aus der Oberfläche des Flächenextrudates **X** herausragt, und der maximalen Breite **mB**, die im Verhältnis dazu 7 beträgt. Eine ausgewählte Erhebung der Erhebungen **E**, die durch die Feinstruktur der Partikel auf den Partikeln vorhanden sind, weist ein Aspektverhältnis von 2,5
10 auf, berechnet als Quotient aus der maximalen Höhe der Erhebung **mH'**, die 2,5 beträgt und der maximalen Breite **mB'**, die im Verhältnis dazu 1 beträgt.

Bevorzugte Mikropartikel, die eine unregelmäßige Feinstruktur im Nanometerbereich an der Oberfläche aufweisen, sind solche Partikel, die zumindest eine Verbindung, ausgewählt aus
15 pyrogener Kieselsäure, Fällungskieselsäuren, Aluminiumoxid, Mischoxiden, dotierten Silikaten, Titandioxiden oder pulverförmigen Polymeren aufweisen.

Es kann vorteilhaft sein, wenn die Mikropartikel hydrophobe Eigenschaften aufweisen, wobei die hydrophoben Eigenschaften auf die Materialeigenschaften der an den Oberflächen der
20 Partikel vorhandenen Materialien selbst zurückgehen können oder aber durch eine Behandlung der Partikel mit einer geeigneten Verbindung erhalten werden kann. Die Mikropartikel können vor oder nach dem Aufbringen auf die Oberfläche des Flächenextrudates mit hydrophoben Eigenschaften ausgestattet worden sein.

25 Zur Hydrophobierung der Partikel vor oder nach dem Aufbringen auf die Oberfläche können diese mit einer zur Hydrophobierung geeigneten Verbindung z. B. aus der Gruppe der Alkylsilane, der Fluoralkylsilane oder der Disilazane behandelt werden.

Im Folgenden werden ganz bevorzugte Mikropartikel näher erläutert. Die Partikel können aus
30 unterschiedlichen Bereichen kommen. Beispielsweise können es Silikate sein, dotierte Silikate, Mineralien, Metalloxide, Aluminiumoxid, Kieselsäuren oder Titandioxide, Aerosile oder pulverförmige Polymere, wie z. B. sprühgetrocknete und agglomerierte Emulsionen oder

cryogemahlenes PTFE. Als Partikelsysteme eignen sich im Besonderen hydrophobierte pyrogene Kieselsäuren, sogenannte Aerosile®. Zur Generierung der selbstreinigenden Oberflächen ist neben der Struktur auch eine Hydrophobie nötig. Die eingesetzten Partikel können selbst hydrophob sein, wie beispielsweise pulverförmiges Polytetrafluorethylen (PTFE). Die Partikel können hydrophob ausgerüstet sein, wie beispielsweise das Aerosil VPR 411® oder Aerosil R 8200®. Sie können aber auch nachträglich hydrophobiert werden. Hierbei ist es unwesentlich, ob die Partikel vor dem Auftragen oder nach dem Auftragen hydrophobiert werden. Solche zu hydrophobierenden Partikel sind beispielsweise Aeroperl 90/30®, Sipernat Kieselsäure 350®, Aluminiumoxid C®, Zirkonsilikat, vanadiumdotiert oder Aeroperl P 25/20®. Bei letzteren erfolgt die Hydrophobierung zweckmäßig durch Behandlung mit Perfluoralkylsilanverbindungen und anschließende Temperung.

Die Flächenextrudate können die Erhebungen auf allen, insbesondere auf zwei Oberflächen oder nur auf bestimmten Oberflächen aufweisen. Vorzugsweise weisen die erfindungsgemäßen Formkörper die Erhebungen auf nur einer der beiden Oberflächen auf.

Die Flächenextrudate selbst können als Material vorzugsweise Polymere auf der Basis von Polycarbonaten, Polyoxymethylene, Poly(meth)acrylaten, Polyamiden, Polyvinylchlorid (PVC), Polyethylenen, Polypropylenen, Polystyrolen, Polyestern, aliphatischen linearen- oder verzweigten Polyalkenen, cyclischen Polyalkenen, Polyacrylnitril oder Polyalkylen-terephthalaten sowie deren Gemische oder Copolymere, aufweisen. Besonders bevorzugt weisen die Flächenextrudate als Material ein Material, ausgewählt aus Poly(vinylidenfluorid), Poly(hexafluorpropylen), Poly(perfluorpropylenoxid), Poly(fluoralkylacrylat), Poly(fluoralkylmethacrylat), Poly(vinylperfluoralkylether) oder andere Polymere aus Perfluoralkoxyverbindungen, Poly(ethylen), Poly(propylen), Poly(isobuten), Poly(4-methyl-1-penten) oder Polynorbonen als Homo- oder Copolymer auf. Ganz besonders bevorzugt weisen die Flächenextrudate als Material für die Oberfläche Poly(ethylen), Poly(propylen), Polycarbonat, Polyestern oder Poly(vinylidenfluorid) auf. Neben den Polymeren können die Materialien die üblichen Additive und Hilfsmittel, wie z. B. Weichmacher, Pigmente oder Füllstoffe aufweisen.

Die erfindungsgemäßen Flächenextrudate werden vorzugsweise gemäß dem erfindungs-

- gemäßes Verfahren zur Herstellung von Flächenextrudaten mit zumindest einer Oberfläche, die selbstreinigende Eigenschaften und durch Mikropartikel gebildete Erhebungen aufweist, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass Mikropartikel mittels einer Walze in die Oberfläche eines Flächenextrudats eingedrückt werden. Die Walze kann eine extra vorgesehene Walze sein. Es ist aber besonders bevorzugt, wenn das Eindrücken der Mikropartikel in die Oberfläche der noch nicht erstarrten Schmelze des Flächenextrudates durch eine für die Herstellung von herkömmlichen Flächenextrudaten notwendige Walze, insbesondere eine Walze zur Glättung von Flächenextrudaten, vorgenommen wird, die üblicherweise sowieso schon vorhanden ist. Vorzugsweise wird zum Auftragen der Partikel eine oder zwei der Walzen, die sich in unmittelbarer Nachbarschaft zur Düse befinden, verwendet. An dieser Position ist die aus der Düse austretende Polymerschmelze noch nicht soweit erstarrt, dass ein Eindrücken der strukturierten Partikel und ein Anbinden an die Polymermatrix verhindert wird.
- Das Eindrücken erfolgt vorzugsweise so, dass die Partikel nur zu maximal 90 % ihres Durchmessers, vorzugsweise mit 10 bis 90 %, bevorzugt mit 20 bis 50 % und ganz besonders bevorzugt mit 30 bis 40 % ihres mittleren Partikeldurchmessers in die Oberfläche des Flächenextrudats eingedrückt werden.
- Als Flächenextrudat können alle Flächenextrudate auf Basis von Polymeren eingesetzt werden. Bevorzugt werden Flächenextrudate eingesetzt, die ein Polymer auf der Basis von Polycarbonaten, Polyoxymethylenen, Poly(meth)acrylaten, Polyamiden, Polyvinylchlorid, Polyethylenen, Polypropylenen, aliphatischen linearen- oder verzweigten Polyalkenen, cyclischen Polyalkenen, Polystyrolen, Polyestern, Polyacrylnitril oder Polyalkylen-terephthalaten, Poly(vinylidenfluorid), oder andere Polymere aus Poly(isobuten), Poly(4-methyl-1-penten), Polynorbonen als Homo- oder Copolymer oder deren Gemische, aufweisen. Neben den Polymeren können die Flächenextrudate die üblichen Additive und/oder Hilfsmittel, wie z. B. Weichmacher, Pigmente oder Füllstoffe aufweisen.
- Die Mikropartikel, die in dem erfindungsgemäßen Verfahren in die Oberfläche der noch nicht erstarrten Schmelze des Flächenextrudates mittels einer Walze eingedrückt werden, können vor dem Eindrücken entweder auf die Oberfläche des Extrudates oder aber auf die Oberfläche

der zum Eindrücken verwendeten Walze aufgebracht werden. Werden die Mikropartikel auf das Flächenextrudat aufgebracht, so kann das Aufbringen durch Besprühen, Bestreuen oder ähnliche Verfahren erfolgen. Üblicherweise werden die Mikropartikel lose auf das Flächenextrudat aufgebracht. Es kann auch vorteilhaft sein, wenn die Mikropartikel vor dem Eindrücken auf die Walze aufgebracht werden. Das Aufbringen kann durch Besprühen oder Bestreuen erfolgen. Das Aufbringen der Mikropartikel auf die Walze kann insbesondere deshalb vorteilhaft sein, weil durch das Aufbringen auf die Walze, insbesondere die zur Glättung eingesetzte Walze, aufgebrachte Mikropartikelpulver verhindert wird, dass beim Glätten (und beim Eindrücken der Mikropartikel) das Material des Flächenextrudates an der Walze anhaftet, da es üblicherweise gar nicht mit der Walze in Kontakt kommt, da die Mikropartikel zur Erzielung der bevorzugten Abstände der Erhebungen sehr dicht auf die Walze aufgebracht wurden. Dieser Antihafteffekt wird natürlich auch erzielt, wenn die Mikropartikel auf das Flächenextrudat aufgebracht werden. Es kann vorteilhaft sein, die Mikropartikel sowohl auf das Flächenextrudat als auch auf die Walze aufzubringen.

Das Aufsprühen der Mikropartikel auf die Walze kann z. B. durch Aufsprühen von Mikropartikelpulvern oder Dispersionen, die neben den Mikropartikeln ein, vorzugsweise leicht flüchtiges Lösemittel aufweisen, erfolgen. Als Lösemittel weisen die eingesetzten Suspensionen vorzugsweise einen Alkohol, insbesondere Ethanol oder Isopropanol, Ketone, wie z. B. Aceton oder Methylethylketon, Ether, wie z. B. Diisopropylether, oder auch Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan auf. Ganz besonders bevorzugt weisen die Suspensionen Alkohole auf. Es kann vorteilhaft sein, wenn die Suspension von 0,1 bis 10, bevorzugt von 0,25 bis 7,5 und ganz besonders bevorzugt von 0,5 bis 5 Gew.-% Mikropartikel bezogen auf das Gesamtgewicht der Suspension aufweist.

Insbesondere bei dem Aufsprühen einer Suspension kann es vorteilhaft sein, wenn die Walze eine Temperatur von 20 bis 150 °C aufweist. Je nach Flächenextrudat kann die Temperatur der Walze aber auch unabhängig von den Mikropartikeln bzw. dem Aufbringen der Mikropartikel eine Temperatur im genannten Bereich aufweisen.

Der Druck mit dem die Walze auf das Flächenextrudat drückt um dieses zu glätten und/oder die Mikropartikel in die Oberfläche des Flächenextrudates zu drücken lässt sich nicht

bestimmen und ist abhängig vom Material bzw. der Materialbeschaffenheit des zu glättenden Materials sowie von der Weite des Spaltes zwischen den beiden Walzen, die zum Glätten des Extrudats verwendet werden. Die Weite des Spaltes zwischen den Walzen kann in weiten Grenzen beliebig eingestellt werden.

5

Typische Weiten des Spaltes bewegen sich von wenigen Mikrometern bis hin zu mehreren Zentimetern, vorzugsweise von 5 µm bis zu 5 cm. Es ist häufig zu beobachten, dass die Tiefe, mit der die Partikel in das Extrudat eingedrückt werden, mit zunehmender Spaltweite abnimmt. Dies hängt vermutlich mit der steigenden Flexibilität des Materials beim Erreichen größerer Materialstärken des Extrudats zusammen. Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren deshalb eingesetzt bei Flächenextrudaten, die eine Materialstärke von 5 µm bis 500 µm aufweisen. Es ist natürlich auch möglich, Hohlkammerplatten, wie z. B. Stegdoppelplatten mit dem erfindungsgemäßen Verfahren herzustellen. Diese können eine Gesamtmaterialstärke aufweisen, die deutlich mehr als 500 µm beträgt. Bei solchen Verfahren wird, damit die Hohlplatten durch die Glättungswalzen nicht zusammengedrückt werden, ein Überdruck, z. B. durch Druckluft, in den Hohlkammern erzeugt, so dass ein Zusammendrücken weitestgehend verhindert wird.

Es kann vorteilhaft sein, wenn zumindest zwei Walzen eingesetzt werden, und auf zwei Seiten des Flächenextrudates in die Oberfläche des Flächenextrudates Mikropartikel eingedrückt werden. Besonders vorteilhaft kann es sein, wenn die Mikropartikel durch eine von zwei oder auch zwei sich gegenüberliegende Walzen, zwischen denen das Flächenextrudat hindurchläuft, eingedrückt wird.

Als Mikropartikel werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise solche eingesetzt, die zumindest ein Material, ausgewählt aus Silikaten, Mineralien, Metalloxiden, Metallpulvern, Kieselsäuren, Pigmenten oder Polymeren aufweisen. Vorzugsweise werden Mikropartikel eingesetzt, die einen Partikeldurchmesser von 0,02 bis 100 µm, besonders bevorzugt von 0,1 bis 50 µm und ganz besonders bevorzugt von 0,1 bis 30 µm aufweisen. Es können auch Mikropartikel mit Durchmessern von kleiner als 500 nm eingesetzt werden. Geeignet sind aber auch Mikropartikel, die sich aus Primärteilchen zu Agglomeraten oder Aggregaten mit einer Größe von 0,2 bis 100 µm zusammenlagern.

Bevorzugt werden als Mikropartikel, insbesondere als Partikel, die eine unregelmäßige Feinstruktur im Nanometerbereich an der Oberfläche aufweisen, solche Partikel eingesetzt, die zumindest eine Verbindung, ausgewählt aus pyrogener Kieselsäure, Fällungskieselsäuren, Aluminiumoxid, Mischoxide, dotierten Silikaten, Titandioxiden oder pulverförmige Polymeren aufweisen. Bevorzugte Partikel, die eine unregelmäßige Feinstruktur im Nanometerbereich an der Oberfläche aufweisen, weisen durch diese Feinstruktur auf der Oberfläche Erhebungen auf, die ein Aspektverhältnis von größer 1, besonders bevorzugt größer 1,5 und ganz besonders bevorzugt größer 2,5 aufweisen. Das Aspektverhältnis ist wiederum definiert als Quotient aus maximaler Höhe zu maximaler Breite der Erhebung.

10

Vorzugsweise weisen die Mikropartikel hydrophobe Eigenschaften auf, wobei die hydrophoben Eigenschaften auf die Materialeigenschaften der an den Oberflächen der Partikel vorhandenen Materialien selbst zurückgehen können oder aber durch eine Behandlung der Partikel mit einer geeigneten Verbindung erhalten werden kann. Die Partikel können vor oder nach dem Eindringen in die Oberfläche mit hydrophoben Eigenschaften ausgestattet werden.

15

Zur Hydrophobierung der Mikropartikel vor oder nach dem Eindringen (Verankern) in die Oberfläche des Flächenextrudates können diese mit einer zur Hydrophobierung geeigneten Verbindung z. B. aus der Gruppe der Alkylsilane, der Fluoralkylsilane oder der Disilazane behandelt werden.

20

Im Folgenden werden die bevorzugt eingesetzten Mikropartikel näher erläutert. Die eingesetzten Partikel können aus unterschiedlichen Bereichen kommen. Beispielsweise können es Silikate sein, dotierte Silikate, Mineralien, Metalloxide, Aluminiumoxid, Kieselsäuren oder Titandioxide, Aerosile® oder pulverförmige Polymere, wie z. B. sprühgetrocknete und agglomerierte Emulsionen oder cryogemahlenes PTFE. Als Partikelsysteme eignen sich im Besonderen hydrophobierte pyrogene Kieselsäuren, sogenannte Aerosile®. Zur Generierung der selbstreinigenden Oberflächen ist neben der Struktur auch eine Hydrophobie nötig. Die eingesetzten Partikel können selbst hydrophob sein, wie beispielsweise das PTFE. Die Partikel können hydrophob ausgerüstet sein, wie beispielsweise das Aerosil VPR 411® oder Aerosil R 8200®. Sie können aber auch nachträglich hydrophobiert werden. Hierbei ist es unwesentlich, ob die Partikel vor dem Auftragen oder nach dem Auftragen hydrophobiert

30

werden. Solche zu hydrophobierenden Partikel sind beispielsweise Aeroperl 90/30®, Sipernat Kieselsäure 350®, Aluminiumoxid C®, Zirkonsilikat, vanadiumdotiert oder Aeroperl P 25/20®. Bei letzteren erfolgt die Hydrophobierung zweckmäßig durch Behandlung mit Perfluoralkylsilanverbindungen und anschließender Temperung.

5

Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens lassen sich z. B. Platten, unter anderem auch Hohlkammerplatten oder Folien herstellen, die zumindest eine Oberfläche mit selbststreinigenden Eigenschaften und Oberflächenstrukturen mit Erhebungen aufweisen. Solche Folien oder Platten können z. B. auf Gebäude, Fahrzeuge oder andere Gegenstände
10 aufgebracht werden, so dass diese ebenfalls selbstreinigende Eigenschaften aufweisen. Die Folien können aber auch als solche, beispielsweise als Verpackungsfolien, die das eingepackte Gut von Feuchtigkeit und Schmutz frei hält, verwandt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird an Hand der nachfolgenden Beispiele beschrieben,
15 ohne dass die Erfindung auf diese Ausführungsbeispiele beschränkt sein soll.

Beispiel 1:

Ein Flächenextrudat aus Polyoxymethylen (Ultraform® W2320-003, BASF AG) mit einer Stärke von 5 mil (1 mil entspricht 25 µm) wird nach Verlassen des Extruders (ZDSK28,
20 Werner & Pfleiderer) einseitig mit hydrophober, pyrogener Kieselsäure, Aerosil R 8200, Degussa AG, bestäubt. Das bestäubte Extrudat wird mittels einem unmittelbar hinter der Bestäubungsvorrichtung sitzenden Walzenpaar geglättet, die auf eine Spaltweite von 5 mil eingestellt sind. Das nach der Behandlung mit dem Walzenpaar erhaltene, erstarrte Extrudat weist auf einer Folienseite in die Oberfläche des Extrudats eingedrückte Partikel auf, die zu
25 mehr als 70 % mit 70 bis 90 % ihres Durchmessers in der Oberfläche verankert sind. An der so hergestellten Oberfläche des Extrudats wird der Abrollwinkel für einen Wassertropfen dadurch bestimmt, dass ein Tropfen auf die Oberfläche aufgebracht wird und durch immer stärkeres Schrägstellen des Extrudats der Winkel bestimmt wird, bei welchem der Tropfen von der Oberfläche abrollt. Es ergibt sich für einen 40 µl großen Wassertropfen ein
30 Abrollwinkel von kleiner 20 °.

Beispiel 2:

- Ein Flächenextrudat aus Polyamid 12, (Vestamid® L1600, Degussa AG) mit einer Stärke von 5 mil wird nach Verlassen des Extruders (ZDSK28, Werner & Pfleiderer) durch einen Spalt zwischen zwei Walzen geleitet, welcher der Glättung des Extrudates dient, wobei eine Spaltweite von 5 mil eingestellt ist. Die obere der beiden Walzen wird mit hydrophober
- 5 pyrogener Kieselsäure, Aerosil R 8200, Degussa AG, suspendiert in Ethanol, besprüht. Die Walze drückt diese Partikel während des Glättungsvorganges in das noch nicht erstarrte Extrudat. Das nach der Behandlung mit der Walze erhaltene, erstarrte Extrudat weist in die Oberfläche des Extrudats eingedrückte Partikel auf, die zu mehr als 70 % mit 70 bis 90 % ihres Durchmessers in der Oberfläche verankert sind. An der so hergestellten Oberfläche des
- 10 Extrudats wird der Abrollwinkel für einen Wassertropfen dadurch bestimmt, dass ein Tropfen auf die Oberfläche aufgebracht wird und durch immer stärkeres Schrägstellen des Extrudats der Winkel bestimmt wird, bei welchem der Tropfen von der Oberfläche abrollt. Es ergibt sich für einen 40 µl großen Wassertropfen ein Abrollwinkel von kleiner 30 °.
- 15 Wie an Hand der Beispiele zu erkennen ist, ist es mit dem erfindungsgemäßen Verfahren möglich Extrudate zu erhalten, die selbstreinigende bzw. wasserabweisende Oberflächen aufweisen, wobei es nahezu unerheblich ist, ob die Mikropartikel auf die Walze oder auf das Extrudat aufgegeben werden.

Patentansprüche:

1. Flächenextrudat mit zumindest einer Oberfläche, die selbstreinigende Eigenschaften aufweist,
5 dadurch gekennzeichnet,
dass die Oberfläche zumindest eine fest verankerte Lage von Mikropartikeln aufweist, welche Erhebungen bilden.
2. Flächenextrudat nach Anspruch 1,
10 dadurch gekennzeichnet,
dass die Erhebungen eine mittlere Höhe von 20 nm bis 25 µm und einen mittleren Abstand von 20 nm bis 25 µm aufweisen.
3. Flächenextrudat nach Anspruch 1 oder 2,
15 dadurch gekennzeichnet,
dass die Erhebungen eine mittlere Höhe von 50 nm bis 4 µm und/oder einen mittleren Abstand von 50 nm bis 4 µm aufweisen.
4. Flächenextrudat nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
20 dadurch gekennzeichnet,
dass die Erhebungen, die durch die Partikel selbst gebildet werden, ein Aspektverhältnis von 0,3 bis 0,9 aufweisen.
5. Flächenextrudat nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
25 dadurch gekennzeichnet,
dass die Mikropartikel nanostrukturierte Mikropartikel sind, die eine Feinstruktur mit Erhebungen mit einem Aspektverhältnis von größer 1 aufweisen.
6. Flächenextrudat nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
30 dadurch gekennzeichnet,
dass die Mikropartikel, ausgewählt sind aus Partikeln von Silikaten, Mineralien, Metalloxiden, Metallpulvern, Kieselsäuren, Pigmenten und/oder Polymeren.

7. Flächenextrudat nach einem der Ansprüche 1 bis 6,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Mikropartikel ausgewählt sind aus Partikeln von pyrogenen Kieselsäuren, Fällungskieselsäuren, Aluminiumoxid, Mischoxiden, dotierten Silikaten, Titandioxiden oder pulverförmigen Polymeren.

8. Flächenextrudat nach einem der Ansprüche 1 bis 7,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Mikropartikel hydrophobe Eigenschaften aufweisen.

9. Flächenextrudat nach einem der Ansprüche 1 bis 8,

dadurch gekennzeichnet,

dass das Flächenextrudat selbst ein Material, ausgewählt aus Polycarbonaten, Polyoxymethylenen, Poly(meth)acrylaten, Polyamiden, Polyvinylchlorid, Polyethylenen, Polypropylenen, aliphatischen linearen- oder verzweigten Polyalkenen, cyclischen Polyalkenen, Polystyrolen, Polyestern, Polyacrylnitril oder Polyalkylenterephthalaten, Poly(vinylidenfluorid), oder andere Polymere aus Poly(isobuten), Poly(4-methyl-1-penten), Polynorbornen als Homo- oder Copolymer sowie deren Gemische, aufweist.

10. Flächenextrudat nach einem der Ansprüche 1 bis 9,

dadurch gekennzeichnet,

dass die eingedrückten Partikel mit 10 bis 90 % ihres mittleren Partikeldurchmessers in der Oberfläche verankert sind.

11. Flächenextrudat nach einem der Ansprüche 1 bis 10,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Mikropartikel eine mittlere Partikelgröße (Durchmesser) von 0,02 bis 100 µm aufweisen.

12. Verfahren zur Herstellung von Flächenextrudaten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11

mit zumindest einer Oberfläche, die selbstreinigende Eigenschaften und durch Mikropartikel gebildete Erhebungen aufweist,

dadurch gekennzeichnet,

dass Mikropartikel mittels einer Walze in die Oberfläche eines Flächenextrudats eingedrückt werden.

5 13. Verfahren gemäß Anspruch 12,

dadurch gekennzeichnet,

dass zumindest ein Teil der eingedrückten Partikel nur zu maximal 90 % ihres Durchmessers in das Flächenextrudat eingedrückt werden.

10 14. Verfahren gemäß Anspruch 12 oder 13,

dadurch gekennzeichnet,

dass das Flächenextrudat ein Polymer auf der Basis von Polycarbonaten, Polyoxymethylenen, Poly(meth)acrylaten, Polyamiden, Polyvinylchlorid, Polyethylenen, Polypropylenen, aliphatischen linearen- oder verzweigten Polyalkenen, cyclischen
15 Polyalkenen, Polystyrolen, Polyestern, Polyacrylnitril oder Polyalkylenterephthalaten, Poly(vinylidenfluorid), oder andere Polymere aus Poly(isobuten), Poly(4-methyl-1-penten), Polynorbonen als Homo- oder Copolymer sowie deren Gemische, aufweist.

15. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 12 bis 14,

20 dadurch gekennzeichnet,

dass die Walze eine für die Herstellung von herkömmlichen Flächenextrudaten notwendige Walze, insbesondere eine Walze zur Glättung von Flächenextrudaten ist.

25 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 15,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Mikropartikel vor dem Eindrücken in das Flächenextrudat auf die Walze aufgebracht werden.

30 17. Verfahren nach Anspruch 16,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Mikropartikel auf die Walze aufgesprüht werden.

18. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 12 bis 17,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Walze eine Temperatur von 20 bis 150 °C aufweist.

5 19. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 12 bis 18,
dadurch gekennzeichnet,
dass zumindest zwei Walzen eingesetzt werden, und auf zwei Seiten des
Flächenextrudates in die Oberfläche des Flächenextrudates hydrophobe Mikropartikel
eingedrückt werden.

10

20. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 12 bis 19,
dadurch gekennzeichnet,
dass die eingesetzten Mikropartikel einen mittleren Partikeldurchmesser von 0,02 bis
100 µm aufweisen.

15

21. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 12 bis 20,
dadurch gekennzeichnet,
dass Mikropartikel, ausgewählt aus Silikaten, Mineralien, Metalloxiden, Metallpulvern,
Kieselsäuren, Pigmenten oder Polymeren, eingesetzt werden

20

22. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 12 bis 21,
dadurch gekennzeichnet,
dass die eingesetzten Mikropartikel hydrophobe Eigenschaften aufweisen.

25 23. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 12 bis 21,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Mikropartikel durch eine Behandlung mit einer geeigneten Verbindung
hydrophobe Eigenschaften aufweisen.

30 24. Verfahren gemäß Anspruch 23,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Mikropartikel vor oder nach dem Verbinden mit der Oberfläche des

Flächenextrudates mit hydrophoben Eigenschaften ausgestattet werden.

25. Folien mit einer Oberfläche, die selbstreinigende Eigenschaften und Oberflächenstrukturen mit Erhebungen aufweist, hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 12 bis 24.

26. Platten mit einer Oberfläche, die selbstreinigende Eigenschaften und Oberflächenstrukturen mit Erhebungen aufweist, hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 12 bis 24.

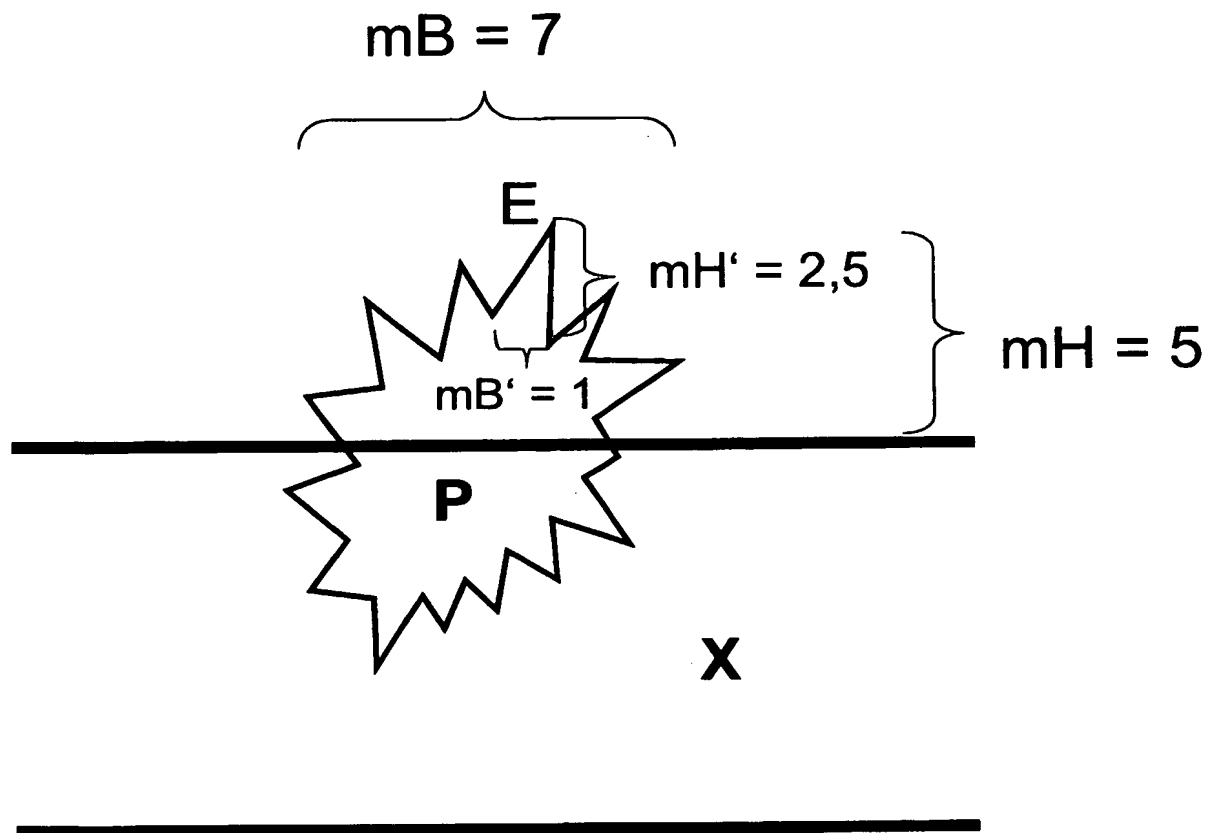


Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/01113

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 B08B17/06 B29C70/64		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 B08B B29C C09K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 199 44 169 A (GROS GEORG) 29 March 2001 (2001-03-29) abstract	1,3,6-11
Y	page 1, line 28 -page 2, line 50	2,13,22, 23
A	---	4,5
X	EP 0 903 389 A (TOTO LTD) 24 March 1999 (1999-03-24) abstract; figures	1,6-11
Y	paragraphs '0034!', '0081!	2
X	US 2002/016433 A1 (KELLER HARALD ET AL) 7 February 2002 (2002-02-07) abstract paragraphs '0008!', '0015!'-'0018! paragraphs '0027!', '0054!'-'0061!	1,3
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>* 'E' earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>* 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>* 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>* 'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>* 'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>* 'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>* 'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>* 'Z' document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
5 June 2003	13/06/2003	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Plontz, N	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 83/01113

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 963 388 A (BENOIT GORDON L) 16 October 1990 (1990-10-16)	1, 12, 14-18, 20, 21, 25
Y	abstract; figures	13, 22, 23
A	column 4, line 59 -column 5, line 63 -----	19, 24

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/01113

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19944169	A	29-03-2001	DE 19944169 A1	29-03-2001
			AU 7418300 A	17-04-2001
			WO 0119932 A2	22-03-2001
<hr/>				
EP 0903389	A	24-03-1999	AU 2977797 A	05-01-1998
			EP 0903389 A1	24-03-1999
			JP 3136612 B2	19-02-2001
			US 6337129 B1	08-01-2002
			CN 1226918 A	25-08-1999
			WO 9745502 A1	04-12-1997
			JP 10046989 A	17-02-1998
			JP 10046526 A	17-02-1998
			JP 10046522 A	17-02-1998
			JP 10046527 A	17-02-1998
			JP 10046534 A	17-02-1998
			JP 10044301 A	17-02-1998
			JP 10043069 A	17-02-1998
			JP 10045431 A	17-02-1998
			JP 10045432 A	17-02-1998
			JP 10046530 A	17-02-1998
			JP 10051014 A	20-02-1998
			JP 10043019 A	17-02-1998
			JP 10046054 A	17-02-1998
			JP 10046952 A	17-02-1998
			JP 10050159 A	20-02-1998
			JP 10047890 A	20-02-1998
			JP 10044302 A	17-02-1998
			JP 10043024 A	17-02-1998
			JP 10043013 A	17-02-1998
			JP 10043078 A	17-02-1998
			JP 10050118 A	20-02-1998
			JP 10043682 A	17-02-1998
			JP 10050111 A	20-02-1998
			JP 10051214 A	20-02-1998
			JP 10046759 A	17-02-1998
			JP 10045433 A	17-02-1998
			JP 10048578 A	20-02-1998
			JP 10045428 A	17-02-1998
			JP 2001088247 A	03-04-2001
			KR 2000016116 A	25-03-2000
<hr/>				
US 2002016433	A1	07-02-2002	DE 10022246 A1	15-11-2001
			EP 1153987 A2	14-11-2001
			JP 2002038102 A	06-02-2002
<hr/>				
US 4963388	A	16-10-1990	US 4833017 A	23-05-1989
			EP 0291166 A2	17-11-1988
<hr/>				

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/01113

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B08B17/06 B29C70/64

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 B08B B29C C09K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 199 44 169 A (GROS GEORG) 29. März 2001 (2001-03-29) Zusammenfassung	1,3,6-11
Y	Seite 1, Zeile 28 -Seite 2, Zeile 50	2,13,22, 23
A		4,5
X	EP 0 903 389 A (TOTO LTD) 24. März 1999 (1999-03-24) Zusammenfassung; Abbildungen	1,6-11
Y	Absätze '0034!,'0081!	2
X	US 2002/016433 A1 (KELLER HARALD ET AL) 7. Februar 2002 (2002-02-07) Zusammenfassung Absätze '0008!,'0015!-'0018! Absätze '0027!,'0054!-'0061!	1,3
	-/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. Juni 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

13/06/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Plontz, N

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 963 388 A (BENOIT GORDON L) 16. Oktober 1990 (1990-10-16)	1,12, 14-18, 20,21,25
Y	Zusammenfassung; Abbildungen	13,22,23
A	Spalte 4, Zeile 59 -Spalte 5, Zeile 63 -----	19,24

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/01113

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 19944169	A	29-03-2001	DE	19944169 A1	29-03-2001
			AU	7418300 A	17-04-2001
			WO	0119932 A2	22-03-2001
<hr/>					
EP 0903389	A	24-03-1999	AU	2977797 A	05-01-1998
			EP	0903389 A1	24-03-1999
			JP	3136612 B2	19-02-2001
			US	6337129 B1	08-01-2002
			CN	1226918 A	25-08-1999
			WO	9745502 A1	04-12-1997
			JP	10046989 A	17-02-1998
			JP	10046526 A	17-02-1998
			JP	10046522 A	17-02-1998
			JP	10046527 A	17-02-1998
			JP	10046534 A	17-02-1998
			JP	10044301 A	17-02-1998
			JP	10043069 A	17-02-1998
			JP	10045431 A	17-02-1998
			JP	10045432 A	17-02-1998
			JP	10046530 A	17-02-1998
			JP	10051014 A	20-02-1998
			JP	10043019 A	17-02-1998
			JP	10046054 A	17-02-1998
			JP	10046952 A	17-02-1998
			JP	10050159 A	20-02-1998
			JP	10047890 A	20-02-1998
			JP	10044302 A	17-02-1998
			JP	10043024 A	17-02-1998
			JP	10043013 A	17-02-1998
			JP	10043078 A	17-02-1998
			JP	10050118 A	20-02-1998
			JP	10043682 A	17-02-1998
			JP	10050111 A	20-02-1998
			JP	10051214 A	20-02-1998
			JP	10046759 A	17-02-1998
			JP	10045433 A	17-02-1998
			JP	10048578 A	20-02-1998
			JP	10045428 A	17-02-1998
			JP	2001088247 A	03-04-2001
			KR	2000016116 A	25-03-2000
<hr/>					
US 2002016433	A1	07-02-2002	DE	10022246 A1	15-11-2001
			EP	1153987 A2	14-11-2001
			JP	2002038102 A	06-02-2002
<hr/>					
US 4963388	A	16-10-1990	US	4833017 A	23-05-1989
			EP	0291166 A2	17-11-1988
<hr/>					

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.